

废石粉渣制备混凝剂及其除浊净水效果研究*

杨东宁 李权龙 袁东星

(厦门大学环境科学研究中心, 厦门 361005)

摘要 利用废石粉渣制备无机混凝剂, 并研究所得初产品对硅藻土悬浮液和受污湖水样品进行处理的适宜操作条件以及除浊净水效果。结果表明, 利用某些废石粉渣制备的混凝剂有较好效果, 但制备工艺有待改善。

关键词 废石粉渣 混凝剂 净水效果

Preparation of inorganic coagulants from waste stone powder and its effects of turbidity removal Yang Dongning, Li Quanlong, Yuan Dongxing, Environmental Science Research Center of Xiamen University, Xiamen 361005

Abstracts: In order to recover coagulation-effective substances from waste stone powder, some inorganic coagulants were prepared from waste stone powder. Then the effects of the prepared coagulants on turbidity removal from polluted lake water and diatomile suspended solution were tested, some parameters, such as dosage and pH, were also studied. The results showed that the coagulants had good effects on turbidity removal.

Keywords: Waste stone powder Coagulant preparation Turbidity removal

原水或废水中纳微米级污染物($<10\ \mu\text{m}$)组成极为复杂,包括各种微细的粘土矿物质、合成有机物、腐殖质、油和藻类物质等,很难自然脱稳沉降。目前国内外普遍采用混凝、絮凝工艺予以去除。混凝和絮凝是给水和废水处理众多工艺流程中的关键性前置单元,其处理效果往往决定着后续流程的运行效率、处理费用及出水质量,对水资源再生利用有重要意义。

福建地区石料开采加工等过程中产生了大量废石粉渣等固体废弃物,这些废石粉渣侵占土地、农田,也可能污染水源,危害很大。作为废石粉渣综合利用的一些尝试,本研究从其中提取可用于原水净化、工业废水及生活污水处理的混凝有效成分,并检验其效果。

1 实验部分

1.1 仪器与药剂

马弗炉,回流萃取装置,西安奥瑞特公司

Orient MDS-9000 微波消解系统, 78-1 型磁力搅拌器, 250 mL 烧杯, 日本 TOAHM-20E 型 pH 计, 721-100 型分光光度计, H_2SO_4 (分析纯), Al_2O_3 (分析纯), Fe_2O_3 (分析纯), 聚合铝铁絮凝剂。

1.2 实验材料制备

石粉样品取自山西、福建等地。经下述操作过程得到待试混凝剂初产品。

首先将石粉在 $650\ ^\circ\text{C}$ 下煅烧,以使酸液对其其中混凝有效组分的常压浸出率大幅度提高^[1]。在浸出操作过程中,微波方法比回流法省时有效;二次操作即以浸出溶液对未经浸取的熟矿进行浸取,从而提高浸出溶液浓度。

所得样品经 ICP-AES 法分析,主要组分为 Al、Fe、Mg、Ti、Si 等。由于样品溶液酸度大,故将部分样品进行结晶处理,或加 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 (摩尔比 3:1) 中和后结晶处理,获得待试混凝剂初产品。表 1 列出 4 种待试初产品及

第一作者: 杨东宁, 男, 25 岁。毕业于吉林大学环境科学系。现为厦门大学环境科学研究中心 97 级博士生, 研究方向为环境分析评价。

* 本研究由厦门市夕阳红科学基金会资助。

相应的制备途径。另外选择国外同类产品 ROX 进行对比研究。

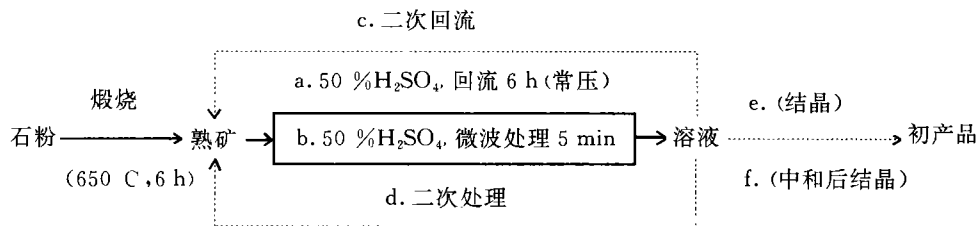


图 1 废石粉渣制备混凝剂初产品的工艺流程

表 1 待试的初产品及相应的制备途径

样品代号	SXH	A	A4	E2
制备途径	a, c, e	a	a, f	b, d

1.3 沉降实验步骤

待处理水样为 0.1 % 硅藻土悬浮液或受污湖水。

将各待试混凝剂初产品固体按重量比、液体按体积比配成 1 % 溶液。

取 200 mL 水样置于磁力搅拌器上, 加入待试混凝剂初产品, 以 300 r/min 转速快速搅拌 3 min, 同时以 NaOH 或 HCl 调节溶液 pH 至预定值; 调节转速为 60 r/min 慢搅拌 5 min; 停止搅拌, 静置 10 min 后取液面下 2 cm 处液体测其剩余浊度。浊度采用分光光度法测量⁽²⁾。沉降速度测量方法: 搅拌结束后立即取液面下 5 cm 处悬浊液 3 mL 于 1 cm 比色池中, 记录吸光值随时间变化。

1.4 混凝条件优化

改变几种混凝剂初产品处理硅藻土悬浮液或受污湖水时的投加剂量和终点 pH 值, 观察剩余浊度随条件改变时的变化。选择国外同类产品 ROX 对处理效果作参照对比。

2 实验结果

2.1 投加剂量对混凝除浊效果的影响

图 2 是几种混凝剂初产品的投加剂量与絮凝效果的关系。硅藻土悬浮液起始 pH 值 8.0, 控制终点 pH 值为 7.0。其中 A4 和 SXH 剂量为 0.5 mL 时浊度去除率即达 85 % 左右, ROX 和 E2 则在剂量为 1 mL 时接近此效果, 各样品剂量为 3 mL 时, 浊度去除率稳定达到 90 % 以上 (ROX 为 88.7 %)。处理受污湖水样

品时得到相近的结果。故在其他混凝条件及沉降速率实验中选择剂量为 3 mL。

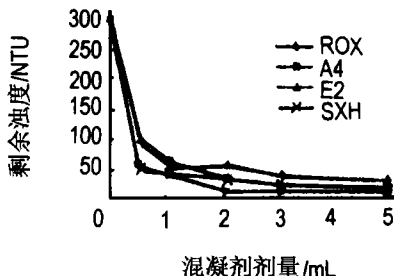


图 2 几种混凝剂初产品的投加剂量与除浊效果的关系

2.2 pH 值对混凝除浊效果的影响

混凝剂投加量为 3 mL, 各样品在不同 pH 值下对硅藻土悬浮液和受污湖水样品的混凝效果比较如图 3 所示。对于硅藻土悬浮液, 各絮凝剂样品在中性及碱性条件下处理效果较好, 参照混凝剂 ROX 的 pH 适宜范围较窄 (7.0~8.0)。对于受污湖水样品, ROX 和 A4 在 pH4.0~10.0 间有较稳定的良好处理效果, SXH 和 E2 则适宜在中性及偏酸性条件下使用, pH6.0 时处理效果最佳, 但不及前两者。

2.3 几种样品的混凝沉降速度

图 4 是几种样品的混凝沉降曲线。待处理水样起始 pH 值为 8.0, 混凝剂投加剂量 3 mL, 控制终点 pH 值为 7.0。

由图 4 可见, 硅藻土悬浮液经处理后剩余浊度大幅度降低。未经处理的硅藻土悬浮液自然沉降浊度去除率 10 min 时为 41 %, 30 min 时为 49 %, 2 h 时为 66 %, 表现出三级沉降速率。处理后, 慢搅拌结束时, 体系浊度已去除 74 %~85 %, ROX 为 65 % 左右; 10 min 后去除率均在 90 % 以上。其中 E2 和 SXH 在 5 min

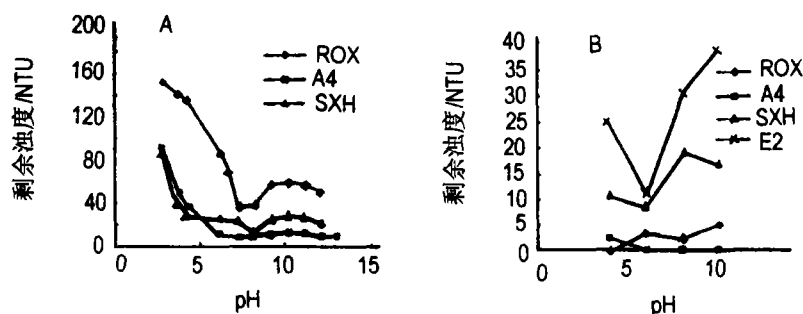


图 3 pH 对除油效果的影响

(A: 0.1 %硅藻土悬浮液, B: 受污湖水)

后沉降基本结束, A4 和 A 在 10 min 内表现出一级沉降速率 (A4: $k = -10.04$, $r^2 = 0.9948$; A: $k = -4.06$, $r^2 = 0.9931$), A4 在 10 min 时达到 E2 和 SXH 的去除效果。表 2 是浊度去除率的比较。

铁的混凝效果进行对比, 结果见表 3。

表 2 浊度去除率比较

样品代号	浊度去除率 (%)	
	慢搅结束时	沉降 10 min 后
混凝剂 A	78.9	90.2
混凝剂 ROX	65.3	93.3
混凝剂 E2	79.8	94.4
混凝剂 SXH	84.9	95.8
混凝剂 A4	74	97.9

混凝除浊效果基本上是: 聚合铝铁 (固体) > SXH (晶体) > $Al_2(SO_4)_3$ (晶体) > SXH (中和后液体) > $Al_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3$ (比例 3 : 1) > SXH (未结晶液体) > ROX (液体)。说明 SXH 中各种混凝有效成分有一定程度的协同作用。

3 结论

利用某些种类废石粉渣制备的混凝剂初产品对硅藻土悬浮液和受污湖水样品进行处理, 有较好的除浊净水效果, 稍差于聚合铝铁, 但优于作为参比的国外同类产品 ROX; 其适宜操作条件较易实现。

图 4 几种混凝剂初产品的混凝沉降曲线

2.4 几种混凝剂初产品及主要混凝作用成分的混凝效果比较

从所得混凝剂初产品的组分分析可知, 主要混凝作用成分为 $Al_2(SO_4)_3$ 和 $Fe_2(SO_4)_3$ 。将各途径所得初产品与铁铝盐类、ROX 和聚合铝

表 3 经几种混凝剂初产品及混凝除浊后的剩余浊度

处理对象 (200 mL)	0.1 % 硅藻土悬浮液		受污湖水	
	投加剂量 (1 %)	0.5 mL	0.5 mL	1 mL
聚合铝铁 (固体)		28.9	6.1	1.1
混凝剂 SXH (晶体)		33.9	31.1	6.7
$Al_2(SO_4)_3$ (晶体)		26.7	12.8	5.0
混凝剂 SXH (中和后液体)		31.7	27.2	11.1
$Al_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3$ (比例 3 : 1)		35.6	34.4	26.1
混凝剂 SXH (未结晶液体)		42.8	—	27.8
混凝剂 ROX (液体)		87.8	—	30.6
混凝剂 HA2 (晶体)		—	—	11.1

(下转第 14 页)

2.2.5 吸附、解吸和重复使用

吸附、解吸与重复实验结果见表 4。

表 4 ISC 对 Ag (I) 的吸附、解吸和重复使用

使用次数	第 1 次	第 2 次	第 3 次
ISC 重量 (g)	0.500	0.482	0.480
吸附容量 (mg/g)	58.3	57.8	55.2
解吸率 (%)	98.8	97.1	97.6

表 4 表明, ISC 吸附 Ag (I) 后, 可用 15 % 氨水解吸, 解吸率达 97 % 以上; 经解吸后的 ISC, 水洗干燥后仍可再使用, 对 Ag (I) 的吸附容量略有降低, 经 3 次重复使用其变化小于 6 %, 解吸率几乎无变化。

2.3 吸附作用机理探讨

接枝羧基淀粉与金属离子的相互作用不是简单的物理吸附, 而是除物理吸附外还存在螯合作用, 这与接枝羧基淀粉本身结构密切相关^[5], 其作用机理可由 ISC-Ag (I) 的红外光谱和 XPS 数据加以确证。

2.3.1 ISC-Ag (I) 的红外光谱分析

接枝羧基淀粉 (a) 与 ISC-Ag (I) (b) 红外光谱如图 3 所示。

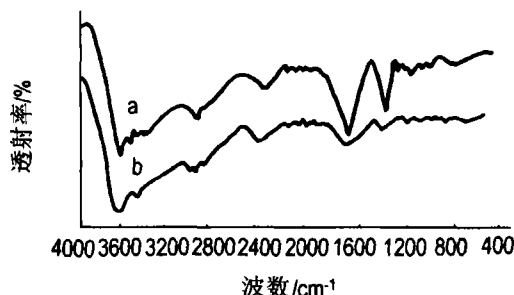


图 3 ISC (a) 与 ISC-Ag (I) (b) 的红外光谱图

由图 3 可见, ISC-Ag (I) 在 1670 cm^{-1} 和 1420 cm^{-1} 附近羧酸盐的特征吸收峰明显减弱, 说明吸附剂对 Ag (I) 的吸附除物理吸附外, 还发生了螯合作用。

2.3.2 ISC 及其与 Ag (I) 螯合物的 X-射线光电子能谱分析

ISC、AgNO₃ 和 ISC-Ag (I) 的 XPS 数据如表 5 所

示。

表 5 ISC、AgNO₃ 和 ISC-Ag (I) 的 XPS 数据

XPS	Ag3d _{5/2}	O _{1s}	C _{1s}
ISC		532.1	286.6
AgNO ₃	368.8		
ISC-Ag (I)	367.2	532.5	287.3

由表 5 中 XPS 数据可知, 吸附剂 ISC 吸附 Ag (I) 后, 其中 Ag3d_{5/2} 的结合能降低, O_{1s} 和 C_{1s} 的结合能升高, 显然吸附剂 (ISC) 中, 羧基负离子上 O、C 原子的电荷向 Ag 原子转移, 说明羧基负离子上的 O、C 原子与 Ag 原子之间有化学键形成。

红外光谱和 XPS 数据足以证明, 接枝羧基淀粉对 Ag (I) 吸附除物理吸附外, 还存在螯合作用。

3 结 论

(1) 按文献 [5] 方法我们成功合成了接枝羧基淀粉 (ISC), 经红外光谱和 XPS 分析证明其结构与文献 [5] 报道相吻合。

(2) 吸附实验结果表明, 接枝羧基淀粉 (ISC) 对 Ag (I)、Pd (I)、Pt (IV) 均有较大的吸附容量; 在 Pd-Pt 二元体系中, 选择系数 $K_{\text{Pd}^{2+}/\text{Pt}^{4+}} = 1.36$ 。吸附、解吸和重复使用实验结果表明, ISC 对 Ag (I) 的吸附可用 15 % 的氨水解吸, 解吸率为 97 % 以上, 经 3 次重复使用, 吸附率变化不大, 解吸率几乎不变。

(3) 吸附机理实验结果表明, ISC 对金属离子的吸附除物理吸附外还存在螯合作用。

参考文献

- 1 Wing. R. E, J. Appl. Polym. Sci., 1975, 19: 847
- 2 张淑媛. 环境化学, 1989, 8 (1): 47
- 3 Rayford. W. E, Wing. R. E, J. Appl. Polym. Sci., 1979, 24: 105
- 4 金易. 环境工程, 1989, 4: 1
- 5 汪玉庭, 程格. 环境污染与防治, 1996, 18 (2): 16

(收到修改稿日期: 1998-07-04)

(上接第 11 页)

组分分析及沉降实验结果表明, 所制备混凝剂初产品为多组分无机混合物, 主要混凝作用成分为 Al₂(SO₄)₃、Fe₂(SO₄)₃ 以及 Si 盐、Mg 盐等无机电解质, 各组分有一定的协同作用。

利用废石粉渣制备的混凝剂有一定的生产应用前景, 但制备工艺需要改善, 主要是煅烧

和酸液浸取过程的节能、所得初产品酸度的降低, 以及剩余废料的处理利用等问题有待解决。

参考文献

- 1 何新秀等. 矿物岩石, 1996, 12 (2): 96~99
- 2 国家环保局. 水与废水监测分析方法 (第三版). 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 97~99

(收稿日期: 1998-03-03)